ÜBER ABKÖMMLINGE

DES

BENZYLIDENMETHYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

WOLDEMAR KOLLEGORSKY

AUS NICOLAJEW (RUSSLAND).

BASEL, 1899

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

ÜBER ABKÖMMLINGE

DES

BENZYLIDENMETHYLAMINS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

UNIVERSITÄT BASEL

VORGELEGT VON

WOLDEMAR KOLLEGORSKY

AUS NICOLAJEW (RUSSLAND).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

BASEL, 1899

FR. REINHARDT, UNIVERSITÄTS-BUCHDRUCKEREI

St. Albanvorstadt 15.

Gewidmet

meinen lieben Brüdern,

und dem Andenken

meiner seligen Eltern.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. W. von Miller und Herrn Professor Dr. J. Plöchl, für das mir stets bezeugte Wohlwollen, sowie für die wertvollen Ratschläge meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

W. v. Miller und J. Plöchl haben in ihren eingehenden Untersuchungen über die sogenannten Schiff'schen Basen[1]) — d. h. die Kondensationsprodukte von primären aromatischen Aminen mit Aldehyden oder Ketonen — gezeigt, dass diese entsprechend ihrer Bindungsweise $R' \cdot CH = N \cdot R$ weitgehende Analogien mit den Aldehyden resp. Ketonen darbieten. So zeigen die Anilverbindungen das den Aldehyden zukommende Anlagerungsvermögen für Wasserstoff, saure schwefligsaure Salze, Blausäure, ja es verbinden sich zwei Anilverbindungen mit einander nach Art der Aldolbildung und sogar gemischte Aldole aus Anilverbindung einerseits und Aldehyd anderseits sind beobachtet worden.[2]) Es scheint also die gleiche Bindungsart (Doppelbindung) mehr Einfluss zu haben, als die Qualität der Atome.

Bei ihren Versuchen, ob die Benzoïnkondensation der aromatischen Aldehyde auch bei den aromatischen Anilverbindungen auftritt, kamen W. v. Miller und J. Plöchl auf interessante Kondensationsprodukte, die eine neue Reaktion der Anilverbindungen zeigten.[3]) Sie erhielten nämlich zwei isomere Körper, von schwach sauren Eigenschaften, neben

[1]) Ber. 25, 2020.
[2]) Ber. 29, 1462.
[3]) Ber. 29, 1729.

einer Säure — einem Abkömmling jener beiden. — Eine genaue Untersuchung der zwei isomeren Verbindungen zeigte, dass dieselbe gleiche Strukturformel besitzen, also ein Beispiel von Stickstoffisomerie darbieten.

Um zu sehen, wie weit diese Reaktion verallgemeinert werden dürfte, übertrugen mir v. Miller und Plöchl die Aufgabe, zu untersuchen, wie sich unter gleichen Verhältnissen das Kondensationsprodukt aus Benzaldehyd und einem *fetten* Amin, dem Methylamin, verhält.

Experimenteller Teil.

Kondensation
von Methylaminchlorhydrat mit Benzaldehyd.

Die Kondensation wurde in alkoholischer und in wässriger Lösung ausgeführt.

1. 25 gr Methylaminchlorhydrat werden in einer Druckflasche in der dreifachen Menge Alkohol gelöst, dazu die äquivalente Menge Benzaldehyd (39 gr) zugegeben, noch etwas mehr als die berechnete Quantität Natronlauge (18 gr) zugefügt und tüchtig geschüttelt. Bei der gegenseitigen Einwirkung erwärmt sich das Gemisch sehr stark. Damit sich die Reaktion glatt und vollständig vollziehe, erhitzt man ca. eine Stunde auf dem Wasserbade. Nach Beendigung der Reaktion befindet sich in der Flasche neben Chlornatrium eine stechend riechende, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit.

2. Zu demselben Körper gelangt man auch, wenn man die Einwirkung der Agentien in wässriger Lösung vor sich gehen lässt.

Man löst das salzsaure Methylamin in einem Ueberschuss von Wasser, giebt wieder die berechnete Menge Bittermandelöl zu und ebenso einen kleinen Ueberschuss von reinem Aetzkali. Auch hier wird wieder zur vollständigen Beendigung des Prozesses einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Es scheidet sich dabei ein öliges Produkt aus, dasselbe mischt sich mit Wasser nicht, löst sich jedoch leicht in Alkohol und Aether. Gegen verdünnte Säuren ist das Produkt unbeständig.

Die Base bildet sich nach folgender Gleichung:

$$CH_3\,NH_2 \cdot HCl + C_6\,H_5\,CHO + NaOH =$$
$$= CH_3\,N = CH \cdot C_6\,H_5 + 2H_2O + ClNa.$$

Das bei der Kondensation in alkoholischer, sowohl als auch in wässriger Lösung erhaltene Oel wird mit Aether extrahiert und die ätherische Lösung zur Darstellung des Nitrils verwendet.

Darstellung des Nitrils der einfachen Base.

Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

Die eben erhaltene Base, in Aether gelöst, wird mit überschüssiger hochprozentiger Blausäure unter sorgfältiger Eiskühlung versetzt und das Gemisch zur Vollendung der Reaktion in einer gut zugekorkten Flasche einige Zeit stehen gelassen. Nach dem Abdunsten der Blausäure hinterbleiben weisse Krystalle. die schon bei Zimmertemperatur schmelzen.

Die Zusammensetzung dieser Krystalle ist:

$$\begin{array}{ccc} CH_3\,N & — & CH \cdot C_6\,H_5 \\ | & & | \\ H & & CN \end{array}$$

Sie sind das Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

0,2089 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0.5678 gr Kohlensäure und 0.1307 gr Wasser.

0.3094 gr Substanz gaben 54.4 ccm Stickstoff bei 19° C. und 715 mm Barometerstand.

Berechnet für: $C_9\,H_{10}\,N_2$	Gefunden: I.	II.
C = 73.97 %	74,05 %	—
H = 6,85 %	6.94 %	
N = 19.18 %	—	19,08 %

Obiges Nitril ist identisch mit dem von F. Tiemann und R Piest[1]) erhaltenen Nitril des Phenylsarcosins aus Benzaldehydcyanhydrin mit alkoholischem Methylamin.

Kondensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

A. Unter Zusatz von alkoholischem Kali.

a) In der Hitze.

22 gr Nitril wurden in Alkohol gelöst und die äquivalente Menge (16 gr) Benzaldehyd nebst 7 gr Alkali, gelöst in 35 gr Alkohol, zugegeben. Sofort trat eine sehr energische Reaktion ein und die Farbe der Flüssigkeit veränderte sich von gelb in rot. Die Lösung wurde nun eine halbe Stunde am Rückflusskühler gekocht, wobei Ammoniak- und Isonitrilgeruch wahrgenommen wurde. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf längere Zeit stehen gelassen. Erst nach mehrtägigem Stehen im Keller schieden sich eine geringe Menge Krystalle, wahrscheinlich das Kalisalz des Kondensationsproduktes aus. Diese wurden nicht für sich untersucht, sondern samt der alkoholischen Lösung mit viel Wasser verdünnt, so dass nach tüchtigem Umrühren sich ein dickes, gelbes Harz bildete. Auch hier war starker Geruch nach Isonitril zu beobachten.

Die überstehende Flüssigkeit färbte sich dabei auch ziemlich gelb. Das Harz wurde von der wässrigen Lösung durch Abgiessen getrennt und längere Zeit der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Unverändertes Bittermandelöl wurde dabei abgetrieben, so dass nach kurzer Zeit das Harz ganz fest wurde. Ein Teil aber löste sich schon in Wasser, denn beim Erkalten schieden sich schöne weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 150° aus.

Der feste Rückstand wurde in heissem Alkohol gelöst und nach dem Auskrystallisieren aus verdünntem Alkohol

[1]) Ber. 14, 1982.

öfters umkrystallisiert. Schliesslich resultierte ein ganz reiner weisser Körper vom konstanten Schmelzpunkt 152°. Es sind schöne derbe, glasglänzende Krystalle, die, unterm Mikroskop betrachtet, tafelförmig erscheinen. Die Ausbeute des Körpers betrug etwa 6 gr.

Der Körper löst sich auch in Aether, in heissem Benzol, Chloroform und Amylalkohol ziemlich leicht. Nach Abdunsten der Mutterlauge hinterbleibt immer wieder derselbe Körper vom Schmelzpunkt 152°. Gegen Säuren und Basen zeigt er ein indifferentes Verhalten.

Dieser indifferente Körper wurde bei 100° getrocknet und analysiert.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

0,2234 gr Substanz, mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, gaben 0,6231 gr Kohlensäure und 0,1315 gr Wasser.

0,1530 gr Substanz gaben 18,5 ccm Stickstoff bei 19° C. und 722 mm Druck.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16} H_{16} N_2 O$	I.	II.
C = 76,19 %	76,05 %	—
H = 6,35 %	6,53 %	—
N = 11,11 %	—	11,29 %

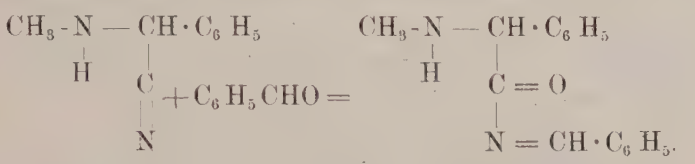
Diese empirische Formel, die durch die Analyse angezeigt wird, lässt sich nun auf Grund der vielen Untersuchungen v. Miller's und Plöchl's in folgender Konstitutionsformel darstellen:

$$\begin{array}{l} CH_3\,NH - CH \cdot C_6 H_5 \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad C = O \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad\quad\quad N = CH \cdot C_6 H_5. \end{array}$$

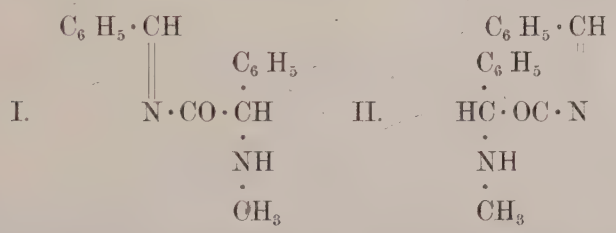
Man betrachtet den Körper als Säureamid, in dem die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch den Rest des Benzaldehyds ersetzt sind.[1])

[1]) Ber. 29, 1729.

Die Entstehung des Körpers liesse sich in der Weise erklären, dass die Bestandteile des Benzaldehyds sich an das dreifach gebundene Kohlenstoff-Stickstoffpaar unter Sprengung dieser dreifachen Bindung anlagern.



Nach den Versuchen v. Miller's und Plöchl's über stereoisomere Stickstoffverbindungen, könnte von diesem indifferenten Körper eine zweite stereoisomere Verbindung bestehen: denn hier wäre event. Stickstoffstereomerie möglich, die sich von dem doppelt gebundenen Kohlenstoff-Stickstoffpaar ableitet:



Ich konnte jedoch nur einen von diesen isomeren Körpern erhalten.

In dem vom Harz abfiltrierten Füllungswasser ergab sich durch Neutralisieren mit Essigsäure ein gelber flockiger Niederschlag: dabei entwickelte sich etwas Blausäure, welche von der Zersetzung des bei der Reaktion gebildeten Cyankalis durch die Essigsäure herrührt. Der entstandene Körper hat sauren Charakter, löst sich leicht in Ammoniak und Natronlauge und fällt mit Salzsäure wieder heraus. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wird die Säure völlig rein erhalten, sie schmilzt bei 179°. Unter dem Mikroskop betrachtet, zeigt sie schöne grosse Prismen.

Die Ausbeute betrug $4^1/_2$ gr.

Die durch Umkristallisieren aus Alkohol gereinigte und über Schwefelsäure getrocknete Substanz wurde der Analyse unterworfen, deren Ergebnisse folgende waren:

0,2015 gr Substanz gaben, mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, 0.5051 gr Kohlensäure und 0.1139 gr Wasser.

0.2539 gr Substanz gaben 22.0 ccm Stickstoff bei 18° C. und 722 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}H_{18}N_2O_3$	I.	II.
C = 68,46 %	68,33 %	—
H = 6,04 %	6,25 %	—
N = 9,39 %	—	9.32 %

Die Säure dürfte nach Analogie mit anderen von v. Miller und Plöchl dargestellten Verbindungen die folgende Konstitution besitzen:

$$CH_3NH-CH\cdot C_6H_5$$
$$HOOC-C\text{-}OH$$
$$N=CH\cdot C_6H_5$$

Das Alkali scheint also hier nicht nur als Kondensationsmittel gewirkt zu haben. sondern hat auch einen Teil des Nitrils gespalten und die hiedurch entstandene Blausäure an das substituierte Säureamid angelagert. wodurch das Nitril der obigen Säure entsteht. das jedoch als solches nicht isoliert werden konnte.

$$\begin{array}{l} CH_3\cdot N-CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad H \quad C\equiv N \\ \quad\quad | \quad | \\ O=C-N=CH\cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5\cdot HC-NH\cdot CH_3 \end{array} = \begin{array}{l} CH_3\cdot N=CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad | \\ \quad H \quad C=N \\ \quad\quad | \quad | \\ O-C-N=CH\cdot C_6H_5 \\ \quad | \\ C_6H_5\cdot HC-NH\cdot CH_3. \end{array}$$

b) In der Kälte.

Dieselbe Kondensation, die eben mit dem Nitril, mit Benzaldehyd und Alkali in der Hitze ausgeführt worden ist, wurde auch in der Kälte vorgenommen.

Man löste das Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure in wenig Alkohol, gab die berechnete Menge Benzaldehyd zu, ferner alkoholisches Kali, gelöst in wenig Alkohol (1:5). Schon am zweiten Tage ist die Farbe bedeutend dunkler geworden, am dritten Tage begann die Bildung von Krystallen. Doch war nach fünf Tagen die Krystallbildung auch keine grössere geworden, weshalb sie nicht eigens filtriert wurde.

Wie im hiesigen Laboratorium schon früher nach mehreren Versuchen erkannt worden war, entstehen bei der Kondensation in der Kälte neben den eigentlichen Hauptprodukten noch eine ganze Reihe von Zwischenprodukten. Um die Bildung dieser zu verhindern, kochte man zum Schlusse noch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade, es entwich wieder Ammoniak und auch hier liess sich starker Geruch nach Isonitril deutlich unterscheiden. Nach dem Erkalten wurde die ganze Masse in Wasser eingegossen: dabei entstand wieder eine grosse Menge von Harz und die Flüssigkeit selbst färbte sich wieder gelb.

Mit dem Harz wurde jetzt in derselben Weise verfahren, wie bei der Kondensation in der Hitze: auch hier entstand nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol immer wieder nur der Körper vom Schmelzpunkt 152°. Ebenso krystallisierte aus der Mutterlauge immer nur dieser Körper aus.

Das Füllungswasser ergab ebenfalls nach den früheren Verfahren eine Säure vom Schmelzpunkt 179°. Die Ausbeute der Säure bei der Kondensation in der Hitze ist besser, als die in der Kälte erhaltene, während der indifferente Körper bei dieser Kondensation in reichlicherer Menge entstand. Die Analyse des indifferenten Körpers und der Säure ergab identische Zahlen mit denen der vorigen Kondensation.

B. Einwirkung von Phenylmethylamidoessigsäurenitril und Benzaldehyd bei Gegenwart von Cyankali.

Bei Verwendung von Cyankali an Stelle von Alkali war das Nitril der früher besprochenen Säure selbstredend in grösserer Menge zu erwarten, als bei der Anwendung von alkoholischem Kali, aber auch was sonst noch für ähnliche oder verschiedene Produkte gegenüber der ersten Methode entstanden, musste mein Interesse beanspruchen.

Zu dem Zwecke löste ich wieder 28 gr Nitril und 20,5 gr Bittermandelöl in der entsprechenden Menge Alkohol und gab 15 gr Cyankalium in konzentrierter wässriger Lösung dazu. Alsbald fand starke Wärmeentwicklung statt, und die Farbe wurde nach kurzer Zeit ganz dunkel. Auch hier beendigte ich die Reaktion durch fast einstündiges Kochen auf dem Wasserbade. Da nach mehrtägigem Stehen nur eine geringe Menge auskrystallisierte, wurde die ganze Lösung mit viel Wasser verdünnt. Dabei entwickelte sich starker Isonitrilgeruch und es fiel wieder eine grosse Menge vom gelben Harz aus.

Der daraus erhaltene Körper ist in der That identisch mit dem indifferenten der alkalischen Kondensation. Es entstand kein hochschmelzendes Nitril, auch war in der Mutterlauge des Alkohols kein zweiter isomerer Körper zu isolieren. Der Schmelzpunkt war 152°; die Ausbeute betrug 4 gr.

Die Analyse lieferte folgende Resultate:

0,2113 gr von dem indifferenten Körper, mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, gaben 0.5890 gr Kohlensäure und 0,1252 gr Wasser.

0.1844 gr Substanz gaben 19.3 ccm Stickstoff bei 20° C. und 716 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16} H_{16} N_2 O$	I.	II.
C = 76,19 %	76,00 %	—
H = 6,35 %	6,57 %	—
N = 11,11 %	—	11,32 %

In der gelben wässrigen Lösung ergab sich dagegen durch Fällen mit Essigsäure eine sehr grosse Menge derselben Säure, die bei der Kondensation des Phenylmethylamidoessigsäurenitrils mit Benzaldehyd und Alkali, in der Kälte sowohl, als auch in der Hitze, nur in geringer Menge erhalten worden war. Dabei entwickelte sich durch die Zersetzung des Cyankalis mittelst Essigsäure sehr viel Blausäure. Als die Säure nach der üblichen Weise gereinigt war, resultierten wieder die schönen weissen Krystalle vom Schmelzpunkt 179°.

Die Ausbeute des Körpers in reinem Zustande betrug etwa 13 gr.

Die Analyse der Säure ergab:

0,2441 gr Substanz gaben, mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, 0,6116 gr Kohlensäure und 0,1386 gr Wasser.

0,1663 gr Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 22° C. und 723 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17} H_{18} N_2 O_3$	I.	II.
C = 68,46 %	68,32 %	—
H = 6,04 %	6,30 %	—
N = 9,39 %	—	9,59 %

Die Entstehung der grossen Menge Säure bei dieser Kondensation erklärt sich durch das Cyankali, welches ausser seiner kondensierenden Wirkung auch zugleich Blausäure addierend wirkt und zwar in status nascendi der sich kondensierenden Komponenten, denn an den fertig gebildeten indifferenten Körper sich keine Blausäure anlagert. Das zunächst entstehende Nitril muss ausserordentlich leicht verseifbar sein, da es mir in keinem Falle gelang, das Nitril, sondern nur immer dessen Verseifungsprodukt — die Säure zu fassen.

Kondensation von Benzaldehyd mit Benzylidenmethylamin durch Cyankali.

a) In der Hitze.

Als nächste Aufgabe stellte ich mir nun Kondensationsprodukte zu untersuchen, die bei der direkten Vereinigung der drei genannten Körper entstehen. Nach früheren Arbeiten müssten sich dieselben Produkte bilden, wie bei der Anlagerung von Benzaldehyd an das Nitril. Die Erklärung dafür liegt darin, dass sich zunächst an die Schiff'sche Base Cyankalium addiert und auf das Additionsprodukt dann erst der Benzaldehyd wirkt. Hier bildet sich die Kaliverbindung, die sich aber schon beim Waschen mit Wasser zersetzt.

Ich löste 12 gr Benzylidenmethylamin mit 19 gr Benzaldehyd und 17 gr Cyankalium in ca. 100 gr 80 prozentigen Alkohols. Dann kochte ich ca. eine Stunde auf dem Wasserbade, wobei auch hier Ammoniak entwich und der Geruch nach Isonitril wahrzunehmen war.

Die alkoholische Lösung schied beim Stehen in der Kälte in sehr geringer Menge feste Anteile aus. Ich verdünnte dieselbe nun mit dem mehrfachen Volumen Wasser unter tüchtigem Umrühren. Dabei fiel ein schöner gelber krystallinischer Körper aus, und die Lösung färbte sich rot-gelb.

Bei dieser Kondensation also hat sich kein Harz gebildet, sondern es ist gleich ein fester krystallinischer Körper entstanden, was sich daraus erklären lässt, dass die Einwirkung des Benzaldehyds auf das in statu nascendi sich bildende Nitril regelmässiger verläuft, als im ersten Falle. Dort geht die Reaktion energischer und dadurch unregelmässiger vor sich.

Die Krystalle wurden nun abfiltriert und zur Entfernung des Cyankalis wiederholt mit heissem Wasser gewaschen. Der Körper löst sich in Aether, Alkohol, Benzol, Amylalkohol und Chloroform. Nach zwei- bis dreimaligem Umkrystallisieren aus heissem Alkohol, konnte er ganz rein

erhalten werden. Es waren derbe Krystalle, glasglänzend in Tafelform, welche bei 152° schmolzen. Die Ausbeute betrug 4 gr.

In der oben erhaltenen wässrigen Lösung lässt sich auch durch Essigsäure eine Fällung erzielen, ebenfalls unter starker Blausäureentwicklung. Der Niederschlag hat saure Eigenschaften, d. h. er löst sich in Natronlauge, Ammoniak und fällt mit Salzsäure wieder heraus. Er wird durch Alkohol gereinigt, dabei zeigt sich der Körper desto schwerer in Alkohol löslich, je reiner er wird. Die völlige Lösung der Säure in Alkohol wird dadurch bewerkstelligt, dass man einen Tropfen konzentriertes Ammoniak zugiebt. Es tritt dabei eine dunkelrote Färbung ein. Wird zu der heissen Lösung etwas Essigsäure zugesetzt, so fällt beim Erkalten der Füssigkeit der Körper ganz rein aus. Es war wieder die Säure vom Schmelzpunkt 179°, die Ausbeute betrug 2 gr.

Die Analysen des indifferenten Körpers und der Säure lieferten folgende Zahlen:

0.1952 gr des indifferenten Körpers mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, gaben 0,5443 gr Kohlensäure und 0,1146 gr Wasser.

0,1641 gr Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 22° C. und 726 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{16}\ H_{16}\ N_2\ O$	I.	II.
C = 76,19 %	76,02 %	—
H = 6,35 %	6,50 %	—
N = 11.11 %		11,25 %

0,2355 gr Substanz von dem sauern Körper vom Schmelzpunkt 179° mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, lieferten 0,5986 gr Kohlensäure und 9,1334 gr Wasser.

0,1872 gr Substanz gaben 16,4 ccm Stickstoff bei 19° C. und 719 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{17}\ H_{18}\ N_2\ O_3$	I.	II.
C = 68,46 %	68,28 %	—
H = 6,04 %	6,28 %	—
N = 9,39 %	—	9,56 %

b) In der Kälte.

Um zu sehen, ob auch in der Kälte bei der Einwirkung von Benzaldehyd und Cyankalium auf die Base dieselben Produkte entstehen, wurden 12 gr Benzylidenmethylamin und 19 gr Benzaldehyd in Alkohol gelöst und 17 gr Cyankali in wenig Wasser dazu gegeben. Nach stärkerem Umschütteln trat sofort wieder eine Farbenveränderung ein und die Mischung erwärmte sich stark. Von Tag zu Tag wurde die Farbe der Flüssigkeit dunkler, aber auch nach sieben Tagen schieden sich nur wenig Krystalle aus. Auch hier wurde schliesslich erwärmt, wobei sich wieder Isonitrilgeruch bemerkbar machte.

Nach dem Erkalten wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen, so dass eine gelbe krystallinische Fällung erfolgte. Der Niederschlag wurde abfiltriert und da er sehr viel Kali enthielt, mit viel warmem Wasser ausgekocht so lange, bis eine Probe auf dem Platinblech verbrannt keinen Rückstand mehr hinterliess. Der ausgewaschene Körper, der jetzt eine amorphe Masse darstellte, wurde aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält auf diese Weise wieder schöne weisse glasglänzende Krystalle von dem Schmelzpunkt 152°; die Ausbeute betrug etwa 4½ gr.

Eine weitere Menge desselben Körpers erhält man auch aus der Mutterlauge der ersten Krystallisation.

Das Filtrat des obigen indifferenten Körpers wurde mit Essigsäure angesäuert und es schied sich die Säure in schönen gelben Flocken aus. Man reinigte sie auf dieselbe Weise, wie bei voriger Kondensation beschrieben wurde; und erhielt 1½ gr. Ausbeute.

Der indifferente Körper, sowie die Säure sind identisch mit den Reaktionsprodukten der Kondensation von Benzaldehyd mit dem Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure, die sowohl mit Alkali, als auch mit Cyankali erhalten wurden.

Umwandlungsversuche des Körpers vom Schmelzpunkt 152°.

Da es mir nicht gelungen ist, bei den einzelnen Kondensationen einen zweiten stereoisomeren Körper zu erhalten, so versuchte ich denselben durch verschiedene Umwandlungen des indifferenten Körpers zu bekommen.

Zu diesem Zwecke nahm ich 5 gr genannten Körpers und erhitzte mit 2 gr Aetzkali, gelöst in wenig Alkohol. Schon nach kurzer Zeit löste sich der Körper auf, jedoch unter teilweiser Zersetzung, die am Auftreten von Benzaldehyd und Ammoniak kenntlich war.

Nach 2—3stündigem Kochen krystallisierte beim Erkalten eine reichliche Menge des alten Körpers wieder aus. Die abfiltrierten Krystalle wurden mit Alkohol gewaschen und zur völligen Befreiung vom anhaftenden Alkali mehrmals mit heissem Wasser digeriert. Durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol erhielt ich wieder denselben Körper vom Schmelzpunkt 152°.

Ich probierte auch die Umwandlung durch längeres Kochen mit Cyankali, da diese Methode meistens nach Angabe v. Millers und Plöchls zum Ziele führt, allein auch in diesem Fall erhielt ich abermals den bei 152° schmelzenden Körper.

Nun erhitzte ich den Körper im Oelbad mehrere Stunden ca. 10 gr über seinen Schmelzpunkt, wobei teilweise Zersetzung eintrat. Nach dem Erkalten und mehrmaligen Reinigen mit Alkohol ergab sich immer wieder das Ausgangsprodukt.

Da es mir mit alkalischen Mitteln nicht gelang, zum zweiten stereoisomeren Körper zu kommen, versuchte ich es endlich noch durch Kochen mit Eisessig.

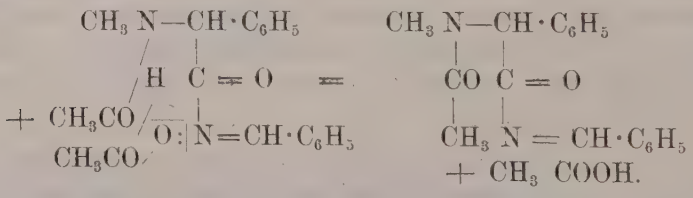
5 gr wurden mit 20 gr Eisessig zwei Stunden lang am Rückflusskühler gekocht: nach dem Erkalten schieden sich ganz reine Krystalle aus, die aber auch wieder bei 152° schmolzen.

Es ist mir also nicht gelungen, auf irgend eine Art zum zweiten Körper zu gelangen. Der Grund, warum in unserem Fall kein zweiter isomerer Körper entstand, liegt wohl darin, dass als Ausgangspunkt zur Darstellung der Base nicht wie bisher ein aromatisches Amin, sondern ein solches der Fettreihe verwendet wurde.

Acetylierung des indifferenten Körpers vom Schmelzpunkt 152°.

5 gr des reinen Körpers wurden in 25 gr Essigsäureanhydrid gelöst, ca. 15 Minuten auf freier Flamme erhitzt und 2 Tage stehen gelassen. Nach dem Verdunsten des Essigsäureanhydrids blieb eine krystallinische Masse zurück. Durch Umkrystallisieren aus Petroläther erhielt man daraus grosse glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 117°. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol, schwer in Ligroin; in Wasser ist er unlöslich.

Die Bildung des Produktes geht nach folgender Gleichung vor sich:



Die Analyse der Substanz gab folgende Zahlen:

0,2521 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0,6778 gr Kohlensäure und 0,1421 gr Wasser.

0,1891 gr Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff bei 23° C. und 720 mm Barometerstand.

Berechnt für:	Gefunden:	
$C_{18}H_{18}N_2O_2$	I.	II.
C = 73,47 %	73,30 %	—
H = 6,13 %	6,30 %	—
N = 9,52 %	—	9,75 %

Aufspaltung des indifferenten Körpers vom S. P. 152° und der Säure vom S. P. 179° durch Salzsäure.

Um die Konstitution des indifferenten Körpers, sowie der Säure zu beweisen, zerlegte ich durch Kochen mit Salzsäure die beiden Körper. Zu diesem Zwecke kochte ich 5 gr des Körpers vom Schmelzpunkt 152° mit verdünnter Salzsäure am Rückflusskühler. Nach kurzer Zeit zeigten sich im Kühler Oeltröpfchen, und man konnte deutlich den Geruch nach Bittermandelöl erkennen. Sobald der grösste Teil des Körpers sich gelöst hatte, wurde das Erhitzen unterbrochen. Beim Destillieren der erhaltenen Lösung war noch zum grössten Teil der indifferente Körper unverändert geblieben. Diesen filtrierte ich ab und dampfte das Filtrat ein. Im Rückstand erhielt ich Salmiak, den ich mit Wasser auszog, ausserdem blieb ein zweiter Körper zurück von sauren Eigenschaften. Derselbe löste sich in Ammoniak und fiel mit Essigsäure wieder heraus, und ergab aus Alkohol umkrystallisiert Krystalle, die bei 274° sublimierten, ohne vorher zu schmelzen. Es war die entsprechende Säure des Phenylmethylamidoessigsäurenitrils, das Phenylsarcosin, das ich später noch genauer beschreiben werde.

Nachfolgende Gleichung deutet an, wie die Spaltung vor sich geht:

$$\begin{array}{lll} CH_3NH—CH\cdot C_6H_5 & & CH_3NH—CH\cdot C_6H_5 \\ \quad\quad\quad\quad | & & \quad\quad\quad\quad | \\ \quad\quad\quad\quad C = O + 2\,H_2O = & & \quad\quad\quad\quad COOH. \\ \quad\quad\quad\quad | & & \\ \quad\quad\quad\quad N = CH\cdot C_6H_5 & + NH_3 + C_6H_5CHO & \end{array}$$

Die gleiche Säure, die bei 274° sublimiert, konnte ich erhalten wenn ich die kompliziert zusammengesetzte Säure vom Schmelzpunkt 179°, die sich schwerer spalten lässt, als der indifferente Körper, mit konzentrierter Salzsäure im Einschlussrohr 2 Stunden lang auf 100° erhitzte. Neben dieser Säure war deutlich noch Ammoniak und Bittermandelöl nachzuweisen, die ebenfalls Spaltungsprodukte der kompliziert zusammengesetzten Säure sind.

Darstellung des Amids der Phenylmethylamidoessigsäure durch Verseifung des Nitrils.

Dieses Amid ist auch von Tiemann und Piest[1]) durch Verseifung des Nitrils des Phenylsarcosins erhalten worden.

Die gewöhnliche Methode von Tiemann[2]). Verseifung des Nitrils mit konzentrierter Schwefelsäure gelang mir nicht. Es färbte sich die letztere ganz dunkelrot, was von einer teilweisen Zersetzung herrühren wird; auch nach siebentägigem Stehen gab noch eine Probe, ins Wasser gebracht, einen dicken Niederschlag, was ein Zeichen ist, dass auf diesem Wege die Verseifung nicht gelingt. Ich führte dieselbe analog der F. Tiemann und Piest'schen Methode mittelst rauchender Salzsäure durch.

Das Nitril wird bei gewöhnlicher Temperatur mit der drei- bis vierfachen Menge konzentrierter Salzsäure digeriert, dabei löst es sich vollständig auf. Die Lösung wird nun solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis sich an der Oberfläche Krystalle auszuscheiden beginnen. Diese Krystalle sind bereits das salzsaure Salz des Phenylsarcosinamids. Man lässt jetzt vollends erkalten und erhält nach kurzer Zeit das Salz in Form von Nadeln, die durch Auflösen in Alkohol und Ausfällen mit Aether gereinigt werden. Das Salz ist auch leicht löslich in kaltem Wasser, und aus der

[1]) Ber. 14. 1983.
[2]) Ber. 15. 2030.

konzentrierten wässrigen Lösung des salzsauren Salzes kann durch Natronlauge das freie Amid neben Chlornatrium erhalten werden. Letzteres wird durch Waschen mit Wasser entfernt; wobei eine in feinen Nadeln krystallisierende Verbindung zurückbleibt, welche konstant bei 158° schmilzt.

Das von F. Tiemann und R. Piest erhaltene Amid schmolz bei 155°.

Die Analyse meines Amids ergab nachstehende Zahlen:

0,2423 gr Substanz mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt, gaben 0,5838 gr Kohlensäure und 0,1629 gr Wasser.

0,1423 gr Substanz gaben 22,5 ccm Stickstoff bei 20° C. und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_{12} N_2 O$	I.	II.
C = 65,85 %	65,70 %	—
H = 7,32 %	7,47 %	—
N = 17,07 %	—	17,22 %

Die erhaltenen Daten stimmen also auf die Zusammensetzung:

$$CH_3 - \underset{\underset{H}{|}}{N} - CH \cdot C_6H_5$$
$$CONH_2$$

Verseifung des Amids zu Phenylmethylamidoessigsäure.

Das erhaltene Amid ist nun durch fünfstündiges Kochen mit verdünnter Salzsäure leicht in das salzsaure Salz des Phenylsarcosins umzuwandeln, welches bei dem Eindampfen der sauren Flüssigkeit in Blättchen auskrystallisiert, früher als der darin ebenfalls vorhandene Salmiak. Durch wiederholtes Umkrystallisieren zunächst aus Wasser, später aus Alkohol, kann das Salz in reinem Zustande erhalten werden. Aus dem salzsauren Phenylsarcosin lässt sich dann die freie Phenylmethylamidoessigsäure durch Eindampfen der wässrigen Lösung mit überschüssigem Ammoniak und Ausziehen

des dabei gebildeten Salmiaks mit wenig Wasser abscheiden. Das so erhaltene Phenylsarcosin ist wenig in kaltem, leichter in heissem Wasser löslich und nahezu unlöslich in Alkohol und Aether. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, wird es in feinen, weissen Blättchen erhalten. Diese sublimieren bei 274°, ohne zu schmelzen und zersetzen sich bei plötzlichem Erhitzen auf eine hohe Temperatur.

0,2489 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0,5940 gr Kohlensäure und 0,1555 gr Wasser.

0,2053 gr Substanz gaben 16,3 ccm Stickstoff bei 21° C und 732 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_{11} NO_2$	I.	II.
C = 65,45 %	65,08 %	—
H = 6,66 %	6,91 %	—
N = 8,49 %	—	8,74 %

Die Analyse stimmt somit auf die zu erwartende Säure von der Formel:

$$CH_3 - N(H) - CH \cdot C_6H_5$$
$$COOH.$$

Darstellung des Nitrosoderivats von dem Phenylmethylamidoessigsäurenitril.

Ich löste 10 gr Nitril in verdünnter Schwefelsäure, gab unter starker Kühlung so lange tropfenweise die berechnete Menge einer Natriumnitrillösung zu, bis deutlich Geruch nach salpetriger Säure wahrzunehmen war. Es bildete sich ein gelbes Oel, das in Aether sich leicht löste. Aus der ätherischen Lösung resultierten beim mehrwöchentlichen Stehen unter Luftabschluss kleine Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert, als weisse glasglänzende Tafeln erhalten wurden. Die Krystalle schmolzen bei 143° unter

Zersetzung und veränderten nach kurzer Zeit schon ihre weisse Farbe in schmutzig gelb.

Mit Phenol-Schwefelsäure giebt dieses Nitrosoprodukt ausserordentlich leicht und schön die Liebermann'sche Nitrosoreaktion.

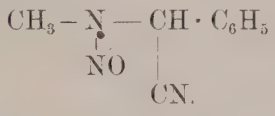
Die Analyse des reinen Körpers ergab:

0,1914 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0,4323 gr Kohlensäure und 0,0919 gr Wasser.

0,1259 gr Substanz lieferten 28,4 ccm Stickstoff bei 23° C. und 721 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_9 N_3 O$	I.	II.
C = 61,71 %	61,60 %	—
H = 5,14 %	5,32 %	—
N = 24,00 %	—	24,21 %

Die Analysendaten stimmen also auf die aufgestellte Formel:



Versuch zur Herstellung des Acetylderivats von dem Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

10 gr Nitril wurden mit 50 gr Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht. Nach dem Verdunsten des Anhydrids blieb wieder das unveränderte Nitril als Oel zurück.

Das Nitril setzt sich also mit der Acetylgruppe nicht um, was wohl seinen Grund in dem bereits aciden Charakter desselben hat. Die Analyse des Oels stimmte auf das Nitril.

Darstellung des Thiamids aus dem Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure.

Das Thiamid wird durch einfache Addition von Schwefelwasserstoff an das Nitril erhalten.

Zu diesem Zwecke wurden 10 gr des Nitrils in 100 gr Alkohol aufgelöst und eine gesättigte farblose Schwefelammoniumlösung zugegeben. Nach 2—3stündigem Kochen am Rückflusskühler krystallisierte beim Erkalten der Lösung nach kurzer Zeit schon ein gefärbter Körper aus. Dieser wurde abfiltriert mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Die alkoholische Mutterlauge gab nur noch eine geringe Menge des Produktes. Das fast quantitativ erhaltene Thiamid krystallisierte ich aus heissem Alkohol um: beim Auskrystallysieren erhielt ich schöne weisse Krystalle, die unter dem Mikroskop betrachtet, stabförmige langgestreckte Prismen zeigten. Die Krystalle schmolzen bei 187°, lösten sich äusserst schwer in den gewöhnlichen Lösungsmitteln: und nur aus Alkohol konnten sie umkrystallisiert werden.

Die Analyse ergab:

0,2011 gr Substanz gaben mit Bleichromat verbrannt 0,4415 gr Kohlensäure und 0,1235 gr Wasser.

0,1433 gr Substanz gaben bei 23° C. und 721 mm Barometerstand 21 ccm Stickstoff.

0,2325 gr Substanz gaben bei einer Schwefelbestimmung nach Carius 0,2978 gr Ba SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:		
$C_9 H_{12} N_2 S$.	I.	II.	III.
C = 60,00 %	59,87 %	—	—
H = 6,66 %	6,81 %	—	—
N = 15,55 %	—	15,73 %	—
S = 17,78 %	—	—	17,54 %

Es liegt demnach das Thiamid vor:

$$CH_3–N — CH \cdot C_6H_5$$
$$\quad\quad H$$
$$\quad\quad CS\,NH_2$$

Da die Thiamide meist nur in alkalischer Lösung entstehen, probierte ich auch, ob die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an das Nitril nicht auch schon direkt sich vollziehe.

Ich löste 10 gr Nitril in 100 gr Alkohol und leitete unter schwachem Erwärmen 2—3 Stunden kontinuierlich Schwefelwasserstoff ein. Beim Abkühlen bildeten sich dieselben gelben Krystalle wie oben, die nach der früher angegebenen Weise gereinigt, auch bei 187° schmolzen.

Sie waren also identisch mit den Krystallen, die mittelst Schwefelammonium erhalten wurden.

Reduktion des Nitrils des Phenylsarcosins mit Natrium und Aethylalkohol.

Es entstand hierbei nicht das zu erwartende Phenylamidoäthylamin, sondern eine complexe Verbindung.

Die Darstellung geschah in der Weise, dass man 40 gr Nitril, gelöst in 400 gr absolutem Alkohol, 100 gr Natrium in dünnen Scheiben portionenweise zugab. Das Reduktionsprodukt wurde hierauf der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Zuerst wurde aller unveränderte Alkohol und etwa gebildetes Ammoniak abgetrieben. Dann trübte sich das Destillat, und es ging mit den Wasserdämpfen ein basisches Oel über. Dieses wurde mit Aether extrahiert und nach dem Verdunsten des Aethers mit Salzsäure eingedampft. Es blieb salzsaures Salz der Base zurück, das in Wasser leicht löslich, mit Platinchlorid schöne krystallisierte Prismen eines Doppelsalzes ergab.

Die Analyse stimmte nicht auf primäres Amin, sondern lässt auf complexe Verbindungen schliessen.

Nitrosoprodukt des Phenylsarcosins.

10 gr der Säure wurden in kohlensaurem Natron gelöst, und dazu die berechnete Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, zugegeben. Das Gemisch wird nun unter Eiskühlung tropfenweise in verdünnte Schwefelsäure eingetragen. Es schied sich ein gelbes Oel aus, das von Aether aufgenommen wurde und nach dem Verdunsten des letzteren wieder zurückblieb. Nach einigen Tagen bildeten sich

daraus beim Stehen in luftverdünntem Raum Krystalle, die in Alkohol gelöst und mit Petroläther gefällt, ganz weiss wurden und bei 91° unter starker Zersetzung schmolzen.

Der Körper zeigt deutlich die Liebermann'sche Reaktion.

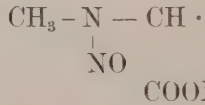
Die getrocknete Substanz ergab folgende Analysenresultate:

0,2112 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0,4298 gr Kohlensäure und 0,1018 gr Wasser.

0,1268 gr Substanz gaben 17,2 ccm Stickstoff bei 23° C. und 720 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_{10} N_2 O_3$	I.	II.
C = 55,67 %	55,49 %	—
H = 5,15 %	5,35 %	—
N = 14,43 %	—	14,54 %

Die Analysendaten stimmen also auf die aufgestellte Formel:



Darstellung des Nitrosoproduktes des Amids der Phenylmethylamidoessigsäure.

Zur Bildung des Nitrosoproduktes aus dem Amid verfuhr ich in ähnlicher Weise wie bei Darstellung des Nitrosamins aus Nitril.

10 gr des Amids löste ich unter Eintragen von nur geringen Mengen in 20prozentiger Schwefelsäure, gab dann unter starker Kühlung ebenfalls tropfenweise Natriumnitrit, gelöst in wenig Wasser, zu und beendete die Reaktion sobald Stickoxyddämpfe zu bemerken waren. Es schied sich ein schöner weisser, fast ganz reiner Körper aus, der abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen wurde. Aus heissem Wasser umkrystallisiert, bildeten sich schöne lange, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 112°.

Die übliche Nitrosoreaction zeigte der Körper deutlich.

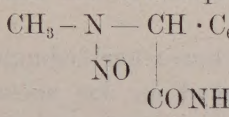
Die Analyse ergab folgende Werte:

0,2112 gr Substanz mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt gaben 0,4321 gr Kohlensäure und 0,1126 gr Wasser.

0,1849 gr Substanz gaben 36,6 ccm Stickstoff bei 20° C. und 726 mm Barometerstand.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_9 H_{11} N_3 O_2$	I.	II.
C = 55,96 %	55,77 %	—
H = 5,70 %	5,91 %	—
N = 21,76 %	—	21,72 %

Es liegt demnach das Nitrosoprodukt von der Formel



vor.

Acetylierung des Phenylmethylamidoessigsäureamids vom Schmelzpunkt 158°.

Man erhitzt 10 gr von dem Körper mit 50 gr Essigsäureanhydrid 15 Minuten lang über freier Flamme. Die Lösung färbt sich etwas gelb und es bleibt nach dem Verdunsten des Anhydrids das Acetylprodukt als hellbraune Masse zurück. Durch Umkrystallisieren zunächst aus Petroläther, später aus Alkohol erhält man prächtig ausgebildete, dicke, weisse, glasglänzende Prismen vom Schmelzpunkt 102°.

Die über Schwefelsäure getrocknete Substanz lieferte bei der Analyse folgende Resultate:

0,1884 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd gemischt und verbrannt 0,4419 gr Kohlensäure und 0,1193 gr Wasser.

0,1553 gr Substanz gaben bei 23° C. und 721 mm Barometerstand 20 ccm Stickstoff.

Berechnet für:	Gefunden:	
$C_{11} H_{14} N_2 O_2$	I.	II.
C = 64,08 %	63,95 %	—
H = 6,79 %	7,00 %	—
N = 13,59 %	—	13,83 %

Zusammenfassung.

Das Resultat der vorliegenden Arbeit ist folgendes:

1. Cyankali wirkt auf Benzylidenmethylamin nicht im Sinne der Benzoïnreaktion, sondern es entsteht ein indifferenter Körper und eine Säure von komplizierter Zusammensetzung.

2. Die beiden erwähnten Verbindungen entstehen durch Addition von Benzalkehyd an das zuerst gebildete Nitril der Phenylmethylamidoessigsäure, was auch durch die Synthese bewiesen wurde.

3. Das Cyankalium wirkt auf ein Gemisch molekularer Mengen von Phenylmethylamidoessigsäurenitril und Bittermandelöl nicht nur allein durch seine Alkalität als kondensierendes Mittel, sondern gleichzeitig auch Blausäure addierend und liefert uns so die Säure.